# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

## **Patent Abstracts of Japan**

**PUBLICATION NUMBER** 

2004071380

**PUBLICATION DATE** 

04-03-04

APPLICATION DATE

07-08-02

APPLICATION NUMBER

2002229853

APPLICANT: KONICA MINOLTA HOLDINGS INC;

INVENTOR: KITA HIROSHI;

INT.CL.

: H05B 33/14 C09K 11/06

TITLE

: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT

ELEMENT AND DISPLAY DEVICE

-般式(1)

ABSTRACT: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element having high light emitting luminescence and light emitting efficiency, and excellent durability and to provide a display device having the element.

> SOLUTION: In the organic electroluminescent element includes a light emitting layer containing a host compound and a phosphorescent compound as a dopant compound, any one layer for constituting the element contains a carbazole derivative compound represented by formula (1).

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開2004-71380 (P2004-71380A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 DB03

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	FI				テーマコー	ド(参考)
HO5B 33/14	но5В	33/14	В		3 K O O 7	
CO9K 11/06	CO9K	11/06 €	645			
	CO9K	11/06 €	6 5 O			
	CO9K	11/06 €	3 5 5			
	CO9K	11/06	660			
	審查請求 未	請求 請求項	の数 11	OL	(全 34 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2002-229853 (P2002-229853)	(71) 出願人	0000012	70		
(22) 出願日	平成14年8月7日 (2002-8.7)	(11) шая/с			7ホールディン	グス株式会社
(22) MARI	1 8211 TO 11 LE (2002: 0:1)			-	【丸の内一丁目	
		(72) 発明者	松浦		->645494	10 11 17
		(, =) >2 > 1 =			くら町 1番地	セコニカ株式会
			社内			
		(72) 発明者		E.		
	•		東京都田	野市さ	くら町1番地	カニカ株式会
			社内			
		(72) 発明者	山田 #	<b>岳俊</b>		
			東京都日	日野市さ	くら町1番地	ロコニカ株式会
			社内			
		(72) 発明者	北 弘石	志		
			東京都[	き市役日	くら町1番地	セコニカ株式会
			社内			

(54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置

#### (57)【要約】

【課題】発光輝度、発光効率が共に高く、且つ、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、及び、前記素子を有する表示装置を提供する。

【解決手段】ホスト化合物、及び、ドーパント化合物として燐光性化合物を各々含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該素子を構成するいずれか1層が、下記一般式(1)で表されるカルパゲール誘導体化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

#### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

ホスト化合物、及び、ドーパント化合物として燐光性化合物を各々含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該 素子 を 構成 す る い ず れ か 1 層 が 、 下 記 一 般 式 ( 1 ) で 表 さ れ る カ ル パ ゲ ー ル 誘 導 体 化 合 物 を 含 有 す る こ と を 特 徴 と す る 有 機 エ レ ク ト ロ ル ミ ネ ッ セ ン ス 素 子 。

#### 【化1】

## 一般式(1)

$$R_{10}$$
 $R_{11}$ 
 $R_{11}$ 
 $R_{11}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 

〔式中、 $R_1 \sim R_{1,1}$  は、各々水素原子または置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$  の少なくとも1つは下記一般式(2)で表される構造を有し、且つ、 $R_1 \sim R_3$  で表される置換基は互いに結合して環を形成しない。〕

### 【化2】

#### 一般式(2)

[式中、 $Z_1$ 、 $Z_2$  は芳香環を形成するのに必要な原子群、 $R_{2,1}\sim R_{2,4}$  は、各々水素原子または置換基を表し、nは 0 または 1 を表し、nが 0 のとき、  $R_{2,3}$  または  $R_{2,4}$  の少なくとも 1 つは置換基を表し、nが 1 のとき、  $R_{2,1}\sim R_{2,4}$  の少なくとも 2 つは置換基を表す。〕

#### 【請求項2】

前記一般式(1)において、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>で表される置換基の少なくとも1つがカルパゾール骨格を有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【請求項3】

前記一般式(2)において、 R 2 1 ~ R 2 4 の少なくとも 1 つがアルキル基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【請求項4】

前記一般式(2)において、nが0であり、Rz3及ひRz4が、各々置換基であること

10

20

30

40

を特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 【請求項5】

前記 一 般式(2)において、 n が 1 であり、 R 2 1 ~ R 2 4 のすべてが置換基であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のりずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 【請求 項 6 】

前記一般式(2)において、 $Z_1$  及び $Z_2$  で形成される芳香環が共にペンセン環であることを特徴とする請求項  $1 \sim 5$  のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

#### 【請求項7】

前記一般式(1)で表される化合物をホスト化合物として発光層に含有することを特徴とする請求項1~6のいずれが1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】

前記一般式(1)で表される化合物を電子輸送層に含有することを特徴とする請求項1~ 7のいずれが1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】

燐光性化合物が、イリジウム化合物、オスミウム化合物及び、白金化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】

燐光性化合物がイリジウム化合物であることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】

請求項1~10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示 装置。

【発明の詳細な説明】

[00001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子ともいう)及び表示装置に関する。

[0002]

【従来の技術】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子(無機EL素子)が学げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

[0003]

有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子であり、数V~数十V程度の電圧で発光が可能であり、更に、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

[0004]

しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子には、更なる低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

[0005]

例えば、特許第3、093、796号公報では、スチルペン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、またはトリススチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドープし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。

50

40

10

20

[0006]

また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドープした有機発光層を有する素子(特開昭63-264692号公報)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドープした有機発光層を有する素子(特開平3-255190号公報)が知られている。以上のように、蛍光量子収率の高い蛍光体をドープすることによって、従来の素子に比べて発光輝度を向上させている。

[0007]

しかし、上記のドープされる微量の蛍光体からの発光は、励起一重項からの発光であり、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率(カーメモ)の限界は5%とされている。ところが、プリンストン大から励起三重項からの燐光発光を用いる有機EL素子の報告がされて以来(MALBAIdO et AIL のんせいから、395巻、151~154頁(1998年)、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている(例えば、MLALBAIdO et AIL のので、403巻、17号、750~753頁(2000年)、米国特許第6、097、147号明細書等)。励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が最大4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている

[0008]

燐光性化合物をドーパントとして用いるときのホストは、燐光性化合物の発光極大波長よりも短波な領域に発光極大波長を有することが必要であることはもちろんであるが、その他にも満たすべき条件があることが分かってきた。

[0009]

The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)では、燐光性化合物についていくつかの報告がなされている。例えば、Ikaiらはホール輸送性の化合物を燐光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Tompsonらは、各種電子輸送性材料を燐光性化合物のホストとして、これらに新規なイリプウム錯体をドープして用いている。更に、Tsutsuiらは、ホールプロック層の導入により高い発光効率を得ている。

[0010]

燐光性化合物のホスト化合物については、例えば、C. Adacki et al.. APPI. Phys. Lett. 77巻、904頁(2000年)等に詳しく記載されているが、高輝度の有機エレクトロルミネッセンス素子を得るためにホスト化合物に必要とされる性質について、より新しい観点からのアプローチが必要である。

[0011]

しかし、何れの報告も、素子の発光輝度の向上及び耐久性を両立しする構成は得られていない。

[0012]

また、一方では、ホスト化合物、及び、ドーパント化合物として燐光性化合物を各々含有する発光層を有する素子において、前記ホスト化合物としてカルパゲール誘導体を適用した例としては、4、4、-N、N、-dicarbazole-biPhenyl(CBP)等が最も一般的であるが、これら従来のカルパゲール誘導体を用いても、発光効率及び耐久性の両立は達成されていない。特に、緑色より短波な発光については満足な発光効率が得られていない。

[0013]

CBP 以外のカルパゾール誘導体としては、特開 2 0 0 1 - 2 5 7 0 7 6 号公報、同 2 0 0 2 - 1 0 5 4 4 5 号公報等に高分子タイプが、同 2 0 0 1 - 3 1 3 1 7 9 号公報、同 2

50

10

20

30

002-75645号公報、同2002-100476号公報等に特定構造を有するカルパソール誘導体が記載されているが、いずれも素子の発光効率及び耐久性を両立しする構成は得られておらず、特に、緑色より短波な発光については満足な発光効率が得られていないのが現状である。

[0014]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光輝度、発光効率が共に高く、且つ、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、及び、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示装置を提供することである。

[0015]

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成1~11により達成された。

[0016]

1. ホスト化合物、及び、ドーパント化合物として燐光性化合物を各々含有する発光層を 有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

該素子を構成するいずれか1層が、前記一般式(1)で表されるカルパゾール誘導体化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0017]

2. 前記一般式(1)において、R<sub>1</sub> ~R<sub>3</sub> で表される置換基の少なくとも1つがカルパソール骨格を有することを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

[0018]

3. 前記一般式(2)において、 $R_{2,1} \sim R_{2,4}$  の少なくとも1っがアルキル基であることを特徴とする前記1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0019]

4. 前記一般式(2)において、nが0であり、R23及びR24が、各々置換基であることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

[0020]

5. 前記一般式(2)において、 n が 1 であり、  $R_{2-1}$  ~  $R_{2-4}$  のすべてが 置換基であることを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

[0021]

6. 前記一般式(2)において、区1 及び区2 で形成される芳香環が共にペンゼン環であることを特徴とする前記  $1 \sim 5$  のいずれが1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0022]

7. 前記一般式(1)で表される化合物をホスト化合物として発光層に含有することを特徴とする前記1~6のいずれが1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0023]

8. 前記一般式(1)で表される化合物を電子輸送層に含有することを特徴とする前記1~7のいずれが1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0024]

9. 燐光性化合物が、イリジウム化合物、オスミウム化合物及び、白金化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする前記1~8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0025]

10. 燐光性化合物がイリジウム化合物であることを特徴とする前記1~8のりずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0026]

50

10

20

30

11. 前記1~10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示装置。

[0027]

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、燐光発光用の材料について鋭意検討を重ねた結果、分子内に特定構造を有するカルパソール誘導体を有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子ともいう)を構成する何れかの層に含有させて有機EL素子を形成した場合、該素子の発光輝度、発光効率及び寿命が格段に改善されることを見出し本発明に至ったものである。

[0028]

特には、青色発光において、発光輝度、発光効率の向上及び耐久性の両立を達成した有機 エレクトロルミネッセンス素子、及び本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用い た発光輝度の高い、耐久性の良好な表示装置を提供できることを見出した。

[0029]

《カルパゾール誘導体化合物》

本発明に係るカルパケール誘導体化合物について説明する。

[0030]

本発明に係るカルパソール誘導体化合物としては、前記一般式(1)で表されるカルパソール誘導体化合物が用いられることが必須要件である。

[0031]

一般式(1)で表される誘導体化合物について説明する。

一般式(1)において、 $R_1\sim R_{1,1}$  は水素原子または置換基を表し、そのうち、 $R_1\sim R_3$  の少なくとも1つは前記一般式(2)で表される部分構造を有する。

[0032]

一般式(1)において、R1~R11で表される置換基としては、アルキル基(例えば、 メチル基、エチル基、iSO-プロピル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基 、tert-プチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキ シル基等)、アラルキル基(例えば、ペンジル基等)、アルコキシアルキル基(例えば、 メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、プロポキシエチル基等)、ア リール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、P-トリル基、P-クロロフェニル基等) 、 ア ル ケ ニ ル 基 ( 例 え ば 、 2 ー プ ロ ペ ニ ル 基 、 3 ー プ テ ニ ル 基 、 1 ー メ チ ル ー 3 ー プ ロ ペ ニル基、 3-ペンテニル基、1-メチル-3-プテニル基、4-へキセニル基、ピニル基 、スチリル基等)、アルキニル基(エチニル基、プロパルギル基等)、アルコキシル基( 例えば、メトキシ基、エトキシ基、iSo-プロポキシ基、プトキシ基等)、アリールオ キシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチ ルチオ基、エチルチオ基、iSo-プロピルキオ基等)、アリールチオ基(フェニルチオ 基、ナフチルチオ基等)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えば、ジメチルアミノ基、ジ エチルアミノ基、エチルメチルアミノ基等)、アリールアミノ基(アニリノ基、プフェニ ル ア ミ ノ 基 等 ) 、 ハ ロ ゲ ン 原 子 ( フ ッ 素 原 子 、 塩 素 原 子 、 臭 素 原 子 、 ョ ウ 素 原 子 等 ) 、 シ アノ基、ニトロ基、複素環基(例えば、ピリジル基、チアソリル基、オキサソリル基、イ ミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基 、セレナグリル基、スルホラニル基、ピペリジニル基、ピラグリル基、テトラグリル基、 ピロリシル基、ペンスイミタソリル基、ペンソチアソリル基、ペンソオキサソリル基等) 、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、tert-プチルジメチルシリル基、ジメチ ルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等)等が学げられる。

[0033]

上記の置換基は、更にさらに置換基を有していても良い。

一般式(2)において、 $Z_1$ 、 $Z_2$ は、各々芳香環(芳香族炭素環、芳香族複素環)を形成するのに必要な原子群、 $R_{2,1}\sim R_{2,3}$ は、各々水素原子または置換基を表すが、少なくとも 1 つは置換基をあらわし、Nは 0 または 1 を表す。

[0034]

50

40

10

20

 $Z_1$ 、  $Z_2$  で形成される芳香環の例としては、ペンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノリン環等が学げられ、好ましくは $Z_1$ 、  $Z_2$  が共にペンゼン環の時である。 $Z_1$  ~  $Z_2$  で表される置換基としては、上記一般式(1)において、 $Z_1$  ~  $Z_1$  で表される置換基と同義である。

[0035]

一般式(1)において、好ましくは $R_1\sim R_3$ で表される置換基のうち少なくとも1つがカルパソール骨格(カルパソール母核ともいう)を部分構造として有するときである。一般式(2)において、好ましくは、 $R_{2,1}\sim R_{2,4}$ の少なくとも1つがアルキル基である時であり、より好ましくはnが0であり、 $R_{2,3}$ 及び $R_{2,4}$ が置換基である時、最も好ましいのは、nが1であり、 $R_{2,1}\sim R_{2,4}$ の全てが置換基である時である。

[0036]

ここで、 R <sub>2 3</sub> 及び R <sub>2 4</sub> で表される 置換基、 R <sub>2 1</sub> ~ R <sub>2 4</sub> で表される 置換基とは、上記一般式(1)において、 R 1 ~ R 1 ~ 表される 置換基と同義である。

[0037]

以下に、一般式(1)で表される化合物の具体的を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0038]

【化3】

$$C_2H_5$$

【 O O 3 9 】 【化 4 】

【0040】 【化5】

12

20

13

14

30

40

【0041】 【化6】

【0042】

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

0

[0043] [168]

3NSDOCID: <JP\_\_\_\_2004071380A\_\_I\_>

20

30

...

30

20

20

【 O O 4 5 】 【化 1 O 】

#### [0046]

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の熱安定性を向上させ、且つ、素子寿命伸長の観点から、一般式(1)で表されるカルパゲール誘導体化合物の分子量は600~2000の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、800~2000の範囲である。

#### [0047]

本発明に係る一般式(1)で表されるカルパゲール誘導体化合物は公知の方法によって製造が可能であるが、例えば、特開2000-21572号公報等に記載された方法を参照して合成することが出来る。

#### [0048]

上記一般式(1)で表されるカルパゾール誘導体化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する、下記に示すような何れの層(例えば、正孔輸送層、発光層、正孔プロック層、電子輸送層等)に含有していても良いが、特に、ホスト化合物として発光層に含

10

20

30

40

20

30

40

有する場合、または、電子輸送層に含有する場合に、高発光輝度、高発光効率を示し、且つ、耐久性が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子が提供できることがわかった。 【0049】

本発明に係る一般式(1)で表されるカルパゲール誘導体化合物の、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成するいずれが1層中での含有量としては、50質量%以上であることが好ましく、更に好ましくは、80質量%~95質量%であり、特に好ましくは、90質量%~95質量%である。

[0050]

《ホスト化合物》:発光層中の主成分

本発明に係るホスト化合物について説明する。

[0051]

「ホスト化合物」とは、2種以上の化合物で構成される発光層中にて混合比(質量)の最も多い化合物のことを意味し、され以外の化合物については「ドーパント化合物」という。例えば、発光層を化合物A、化合物Bという2種で構成し、その混合比がA:B=10:90であれば化合物Aがドーパント化合物であり、化合物Bがホスト化合物である。更に、発光層を化合物A、化合物B、化合物Cの3種がら構成し、その混合比がA:B:C=5:10:85であれば、化合物A、化合物Bがドーパント化合物であり、化合物Cがホスト化合物である。

[0052]

ここで、本発明に係るホスト化合物としては、前記一般式(1)で表されるカルパゾール誘導体化合物、市販の燐光性化合物、後述する蛍光性化合物等を用いることができる。

[0053]

《燐光性化合物》:発光層中のドーパント化合物の一種

本発明に係る、ドーパント化合物として用いられる燐光性化合物について説明する。

[0054]

「燐光性化合物」とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、燐光量子収率が、25℃において0.001以上の化合物である。燐光量子収率は好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.1以上である。

[0055]

上記燐光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中での燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係る燐光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記燐光量子収率が達成されることが好ましい。

[0056]

本発明に係る燐光性化合物としては、元素周期表で8族~10族の金属を含有する錯体系化合物が好ましく、更に好ましくは、イリジウム化合物、オスミウム化合物、または、白金化合物(白金錯体系化合物)等が挙げられ、中でも最も好ましく用いられるのはイリジウム化合物である。

[0057]

以下に、本発明に係る燐光性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。また、これらの化合物は、例えば、Inors. Chem. 40巻、1704~1711 に記載の方法等により合成できる。

[0058]

【化11】

BNSDOCID: <JP\_\_\_\_2004071380A\_\_I\_>

20

$$\begin{bmatrix} & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$$

30

【 O O 5 9 】 【 化 1 2 】

$$lr-9$$

Ir — 11

30

20

Ir-13

40

[0060]

《蛍光性化合物》

本発明に用いられる蛍光性化合物について説明する。

[0061]

本発明では、ホスト化合物と燐光性化合物の他に、燐光性化合物からの発光の極大波長よりも長波な領域に、蛍光極大波長を有する蛍光性化合物を少なくとも1種含有してもよい

。この場合、ホスト化合物と燐光性化合物からのエネルギー移動で、有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)としての電界発光は蛍光性化合物からの発光が得られる。蛍光性化合物として好ましいのは、溶液状態で蛍光量子収率が高いものである。ここで、蛍光量子収率は10%以上であることが好ましく、更に好ましくは、30%以上である

[0062]

具体的な蛍光性化合物としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソペンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルペン系色素、ポリチオフェン系色素、または、希土類錯体系蛍光体等が学げられる。

[0063]

ここでの蛍光量子収率も、前記第4版実験化学講座7の分光IIの362頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定することが出来る。

[0064]

前記燐光性化合物は、前記のような燐光量子収率が、25℃において0.001以上である他、前記ホストとなる蛍光性化合物の蛍光極大波長よりも長い燐光発光極大波長まりまるものである。これにより、例えば、ホストとなる蛍光性化合物の発光極大波長より長波の燐光性化合物を用いて燐光性化合物の発光、即ち三重項状態を利用した、ホスト化合物の蛍光極大波長よりも長波において電界発光するEL素子を得ることができる。従って、用いられる燐光性化合物の燐光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には、中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることができる。

[0065]

例えば、350mm~440mmの領域に蛍光極大波長を有する蛍光性化合物をホスト化合物として用い、例えば、緑の領域に燐光を有するイリジウム錯体を用いることで緑領域に電界発光する有機圧し素子を得ることが出来る。

[0066]

また、別の形態では、前記のように、ホスト化合物としての蛍光性化合物Aと燐光性化合物の他に、燐光性化合物からの発光の極大波長よりも長波な領域に、蛍光極大波長を有するもう一つの蛍光性化合物Bを少なくとも1種含有する場合もあり、蛍光性化合物Aと燐光性化合物からのエネルギー移動で、有機EL素子としての電界発光は蛍光性化合物Bからの発光を得ることも出来る。

[0067]

本発明に用いられる蛍光性化合物が発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計で8-1000(ミノルタ製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはのたときの色で決定される。

[0068]

《有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成》

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)の層構成について説明する。

[0069]

本発明の有機圧し素子は、一対の電極(陽極、陰極)の間に、少なくとも1層の発光層を挟持した構造を有する。ここで、発光層は、広義の意味では、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する層のことであり、具体的には、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する化合物を含有する層のことを指す。

[0070]

本発明の有機EL素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔輸送層、電子輸送層、陽極バッファー層及び陰極バッファー層等を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとる。具体的には以下に示される構造が挙げられる。

50

40

10

20

#### [0071]

(i)陽極/発光層/陰極

( i i ) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極

( ί ί ί ) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極

(iV)陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

(∨)陽極/陽極パッファー層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極パッファー層/ 陰極

《発光層》

本発明に係る発光層について説明する。

[0072]

本発明では、上記一般式(1)で表されるカルパゾール誘導体化合物を用いて発光層を形成することが好ましい。ここで、その形成方法としては、例えば、蒸着法、スピンコート法、トキャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜を形成することが出来るが、本発明では、特に分子堆積膜が好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記カルパゾール誘導体化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶触状態、または液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と、凝集構造、高次構造の相違やそれに起因する機能的な相違により区別することができる。

[0073]

また、この発光層は、特開昭 5 7- 5 1 7 8 1 号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に発光材料として上記カルパゾール誘導体化合物を溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法などにより塗布して薄膜形成することにより得ることができる。

[0074]

(発光層の膜厚)

このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、5mm~5μmの範囲に膜厚調整することが好ましい。

[0075]

次に、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層等、発光層と組み合わせて有機 EL素子を構成するその他の層について説明する。

[0076]

《正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層》

本発明に用いられる、正孔注入層、正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層、正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極、電子注入層、または電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入層もしくは正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。

[0077]

《正孔注入材料、正孔輸送材料》

この正礼注入層、正孔輸送層の材料(以下、正孔注入材料、正孔輸送材料という)については、前記の陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有する性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝性材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0078]

上記正孔注入材料、正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性の何れかを 有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この正孔注入材料、正孔輸送 材料としては、例えばトリアゲール誘導体、オキサジアゲール誘導体、イミダゲール誘導 体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゲリン誘導体及びピラゲロン誘導体、フェニレン 10

20

30

40

ジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゲール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゲン誘導体、スチルペン誘導体、シラザン誘導体、アニ燐系共重合体、または、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが学げられる。正孔注入材料、正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0079]

上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N.N.N ' . N' - テトラフェニル - 4 . 4' - ジアミノフェニル : N . N' - ジフェニル - N .  $N' - \mathcal{C} \lambda (3 - \mathcal{A} + \mathcal{C} \lambda) - (1.1' - \mathcal{C} \lambda - \mathcal{C} \lambda) - 4.4' - \mathcal{C} \lambda = 0$ TPD): 2. 2 - ピス(4-ジーPートリルアミノフェニル)プロパン: 1. 1 - ピス (4-タサ-P-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン:N. N′ N′ ・ N′ ーテトラー P-トリル-4.4′ -シアミノピフェニル:1.1-ピス(4-シーP-トリルアミノ フェニル)-4-フェニルシクロヘキサン:ピス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェ ニル) フェニルメタン:ピス(4-タワ-P-トリルアミノフェニル) フェニルメタン:N . N′ ージフェニルーN. N′ ージ(4-メトキシフェニル)-4. 4′ ージアミノピフ ェニル:N、N、N′、N′ーテトラフェニルー4、4′ージアミノジフェニルエーテル : 4 . 4′ -ピス(シフェニルアミノ)クオードリフェニル:N . N . N - トリ(P - ト リル)アミン:4-(シー-P-トリルアミノ)-4′-〔4-(シー-P-トリルアミノ) スチリル] スチルペン:4-N.N-ジフェニルアミノー(2-ジフェニルピニル)ペン セン:3-メトキシ-4′-N.N-ジフェニルアミノスチルペンセン:N-フェニルカ ル パ ゲ ー ル 、 更 に 、 米 国 特 許 第 5. 0 6 1. 5 6 9 号 明 細 書 に 記 載 さ れ て い る 2 個 の 縮 合 芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4、4′-ピス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ピフェニル(α-NPD)、特開平4-308688号公報に記載され ているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4. 4′. 4″ -トリス [N-(8-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ] トリフェニルアミン (M TDATA)などが学げられる。

[0800]

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、または、これらの材料を高分子の主鎖とした 高分子材料を用いることもできる。

[0081]

または、P型-S(、P型-S(Cなどの無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記正孔注入材料、正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

[0082]

(正孔注入層の膜厚、正孔輸送層の膜厚)

正孔注入層、正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、5nm~5μm程度での範囲に調整することが好ましい。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[0083]

《電子輸送層、電子輸送材料》

本発明に係る電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0084]

この電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメ

50

10

20

30

タン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが学けられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサ燐環を有するキノキサ燐誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0085]

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0086]

または、8~キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8~キノリノール)アルミニウム(AIa)、トリス(5.7~ジクロロー8~キノリノール)アルミニウム、トリス(5.7~ジプロモー8~キノリノール)アルミニウム、トリス(2~メチルー8~キノリノール)アルミニウム、トリス(5~メチルー8~キノリノール)アルミニウム、ピス(8~キノリノール)亞鉛(Zna)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、M9、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0087]

せの他、メタルフリーまたはメタルフタロシアニン、更には、それらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。または、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。、N型ーSiCなどの無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

[0088]

この電子輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、L B法などの公知の薄膜形成法により製膜して形成することができる。

[0089]

(電子輸送層の膜厚)

電子輸送層の膜厚は特に制限はないが、5nm~5μmの範囲に調整することが好ましい。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料一種または二種以上からなる一層構造であってもよいし、或いは、同一組成または異種組成の複数層がらなる積層構造であってもより

[0090]

また、本発明においては、蛍光性化合物は発光層のみに限定することはなく、発光層に隣接した正孔輸送層、または電子輸送層に前記燐光性化合物のホスト化合物となる蛍光性化合物と同じ領域に蛍光極大波長を有する蛍光性化合物を少なくとも1種含有させてもよく、それにより更にEL素子の発光効率を高めることができる。これらの正孔輸送層や電子輸送層に含有される蛍光性化合物としては、発光層に含有されるものと同様に蛍光極大波長が350mm~440mm、更に好ましくは390mm~410mmの範囲にある蛍光性化合物が用いられる。

[0091]

または、本発明においては、発光効率、及び耐久性の点から一般式(1)または一般式(2)で表される化合物を電子輸送層に含有することが好ましい。

[0092]

《基盤(支持体ともいう)》

本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基盤は、ガラス、プラスチックなどの種類には特に限定はなく、または、透明のものであれば特に制限はない。本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基盤としては例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

[0093]

光透過性プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテ

50

10

20

30

ルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーポネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。

[0094]

次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明する。

[0095]

まず適当な基板上に、所望の電極用物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10~200mmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させて陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層/電子注入層からなる薄膜を形成させる。

[0096]

更に、 陽極を発光層または正孔注入層の間、 及び、 陰極を発光層または電子注入層をの間 にはパッファー層(電極界面層)を存在させてもより。

[0097]

パッファー層とは、駆動電圧低下や発光効率向上の左めに電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とやの工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(第123頁~第166頁)に詳細に記載されており、陽極パッファー層と陰極パッファー層とがある。

[0098]

陽極パッファー層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表される可シアニンで代表される酸化物パッファー層、アモルファスカーボンパッファー層、ポリアニ燐(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子パッファー層等が学げられる。

[0099]

陰極パッファー層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10 -74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属パッファー層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物パッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物パッファー層、酸化アルミニウム、酸化リチウムに代表される酸化物パッファー層等が挙げられる。

上記パッファー層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は 0.1~100nmの範囲が好ましい。

[0101]

 $[0\ 1\ 0\ 0\ ]$ 

更に上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第237頁等に記載されている正孔阻止(ホールプロック)層などのような機能層を有していても良い。

[0102]

パッファー層は、陰極パッファー層または陽極パッファー層の少なくとも何れが1つの層内に一般式(1)または(2)で表される化合物の少なくとも1種が存在して、発光層として機能してもよい。

[0103]

《電極》

次に有機EL素子の電極について説明する。有機EL素子の電極は、陰極と陽極からなる。この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。こ

50

40

10

20

のような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、Cul、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO2、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

[0104]

上記陽極は蒸着やスパッタリングなどの方法によりこれらの電極物質の薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、或にはパターン精度をあまり必要としない場合(100μm以上程度)は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、または、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10mm~1μm、好ましくは10mm~200mmの範囲で選ばれる。

[0105]

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する) 、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられ る。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マ グ ネ シ ウ ム 、 リ チ ウ ム 、 マ グ ネ シ ウ ム / 銅 混 合 物 、 マ グ ネ シ ウ ム / 銀 混 合 物 、 マ グ ネ シ ウ ム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミ ニウム (Al₂ O ᇌ )混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属 などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電 子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例 えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/イン ジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(A I 2 O 3 )混合物、リチウム/アル ミニウム混合物などが好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリン グなどの方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。または、 陰極として のシート抵抗は数百 $\Omega$  /  $\square$  以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1um、好ましくは5 0nm~200nmの範囲で選ばれる。尚、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極 または陰極の何れか一方が、透明または半透明であれば発光効率が向上するので好都合で ある。

[0106]

《有機EL素子の作製方法》

次に、有機EL素子の作製方法について説明する。

[0107]

薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、 均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 50~450℃、真空度10<sup>6</sup>~10<sup>3</sup>Pの、蒸着速度0.01nm/秒~50nm /秒、基板温度-50℃~300℃、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0108]

10

20

30

40

ても電流は流れずに発光は全く生じない。更に、交流電圧を印加する場合には、陽極が十、陰極が一の状態になったときのみ発光する。尚、印加する交流の波形は任意でより。

[0109]

《表示装置》

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置(ディスプレイ)として使用しても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

[0110]

【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を図面に基づりて以下に説明する。

[0111]

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。 有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

[0112]

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像精報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

[0113]

制御部Bは、表示部Aと電気的に接続され、複数の画素されぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像精報を表示部Aに表示する。

[0114]

図2は、表示部Aの模式図である。

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

[0115]

図においては、画素3の発光した光が、白矢印方向(下方向)へ取り出される場合を示している。

[0116]

配線部の走査線5及び複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示せず)。

[0117]

画素 3 は、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

[0118]

次に、画素の発光プロセスを説明する。

図3は、画素の模式図である。

[0119]

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランプスタ11、駆動トランプスタ12、コンデンサ18等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

[0120]

図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチング

10

20

30

40

トランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の 駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

[0121]

画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

[0122]

制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

[0123]

すなわち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティプ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティプマトリクス方式と呼んでいる。

[0124]

ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

[0125]

また、コンデンサ13の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

[0126]

本発明においては、上述したアクティプマトリクス方式に限らず、走査信号が走査された ときのみデータ信号に応じて有機EL素子を発光させるパッシプマトリクス方式の発光駆動でもよい。

[0127]

図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。 図4において、複数の走 10 線 5 と複数の画像データ線 6 が画素 3 を挟んで対向して格子状に設けられている。

[0128]

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

[0129]

パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる

[0130]

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。 【0181】

実施例1

《有機EL素子の作製》

有機EL素子OLED1-1~1-23を以下のように作製した。

[0132]

50

40

10

20

(有機 EL素子OLED1-1の作製)

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO(インジウムチンオキシド)を150mmの膜厚で製膜した透明基板(NHテクノグラス社製NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極(陽極)を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゲン洗浄を5分間行なった。

[0 1 3 3 ]

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルターに固定し、一方、モリプテン製抵抗加熱ホートにαーNPDを200m9入れ、別のモリプテン製抵抗加熱ボートにカルパソール誘導体(CBP)を200m9入れ、別のモリプテン製抵抗加熱ボートにパソキュプロイン(BCP)を200m9入れ、別のモリプテン製抵抗加熱ボートに燐光性化合物(Ir-12)を100m9入れ、更に別のモリプテン製抵抗加熱ボートにAI93を200m9入れ、真空蒸着装置に取付けた。

[0134]

次いで、真空槽を4×10~4 Pのまで減圧した後、α-NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1mm/秒で透明支持基板に蒸着し、膜厚45mmの正孔輸送層を設けた。更に、CBP(ホスト化合物として使用)と燐光性化合物IP-12(ドーパント化合物として使用)の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、各々な多光層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。更に、BCPの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1mm/秒で前記発光層の上に蒸着して膜厚10mmの正孔阻止の役割も兼ねた電子輸送層を設けた。その上に、更に、AI93の上に蒸着して関盟して加熱し、蒸着速度0.1mm/秒で前記電子輸送層の上に蒸着して更に膜厚40mmの電子注入層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。

[0135]

引き続きフッ化リチウム 0.5 nm及びアルミニウム 1 1 0 nmを蒸着して陰極を形成し、有機 E L 素子 O L E D 1 - 1 (比較例)を作製した。

[0136]

図5に、有機EL素子OLED-1の概略模式図を示す。

(有機EL素子OLED1-2~1-16の作製)

上記有機EL素子OLED1-1の作製において、発光層の形成に用いたホスト化合物CBPの代わりに、表1に示す化合物に置き換えた以外は全く同様にして、有機EL素子OLED1-2~1-16を作製した。

【0137】

30

20

**CBP** 

10

# 比較化合物1

# 比較化合物2

# 比較化合物3

20

30

# 比較化合物4

40

【 O 1 3 8 】 【化 1 4 】

### $\alpha - NPD$

10

20

[0139]

得られた有機EL素子OLED1-1~OLED1-16の各々について下記のような評価を行った。

[0140]

《有機EL素子の評価》

以下のようにして得られた有機EL素子の評価を行い、結果を表1に示す。

[0141]

《発光輝度、発光効率》

. 30

有機EL素子OLED1-1では、初期駆動電圧3Vで電流が流れ始め、発光層のドーパントである燐光性化合物(Ir-12)からの青色の発光を示した。

[0142]

次いで、まず、上記有機EL素子OLED1-1を温度23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下の測定条件下において、10V直流電圧を印加した時の発光輝度(cd/m²)、発光効率(lm/W)を測定した。ここで、発行輝度の測定は、CS-1000(ミノルタ製)を用いた。

[0143]

次いで、有機EL素子OLED1-1の測定と同様にして、有機EL素子OLED1-2~1-16について発行輝度、発光光率を求めた。

[0144]

表1に発行輝度、発行効率を記載するにあたっては、有機EL素子OLED1-1の測定値を各々100とし、相対値で示す。

[0145]

《耐久性評価》

有機EL素子OLED1-1~1-16の各々において、10mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で駆動したときの初期輝度が半分に低下するのに要した時間、即ち、半減寿命時間を耐久性の指標として示す。表1において、各有機EL素子の半減寿命時間(耐久性)は有機EL素子OLED1-1を100とした時の相対値で表した。

[0146]

50

得られた結果を表1に示す。

[0147]

【表 1 】

有機 EL 素子 No.	電子輸送層	発光輝度	発光効率	耐久性	備考
0LED2 — 1	ВСР	100	100	100	比較例
0LED2-2	比較化合物 4	79	88	154	比較例
0LED2-3	1	126	122	254	本発明
OLED2-4	5	142	136	266	本発明
OLED2-5	8	201	210	301	本発明
OLED2-6	17	203	221	314	本発明
OLED2-7	19	212	209	299	本発明
OLED2-8	26	222	226	300	本発明
0LED2-9	27	216	221	302	本発明
0LED2-10	29	162	181	256	本発明

[0148]

、且つ

表 1 から、比較の試料に比べて、本発明の試料は、発行輝度、発行効率が共に高く、且っ、耐久性にも優れていることが明らかである。

[0149]

更に表 1 から得られた結果を詳細に説明すると、CBPや比較化合物 2 のように、平面性が高い化合物ではパンドギャップが狭く、青色に発光する燐光性化合物のホストとしては発光輝度、発光効率の点で劣っていることが判る。また、比較化合物 1 のように、N位置換フェニル基とカルパゲール母核の平面性が大きく崩れているような場合、パンドギャップが広くなり、発光効率、発光輝度は改善されるものの、耐久性が極端に劣化していることが判る。

[0150]

30

10

20

一方、本発明に係る前記一般式(1)で表されるカルパゲール誘導体化合物をホスト化合物として用いた有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)は、発光輝度が高く、発光効率が向上し、且つ、耐久性が良好なことから、有機EL素子として非常に有用である。

[0151]

また、 燐光性化合物(I r - 1 2)を I r - 1 または、 I r - 9 に変更した以外は有機 E L 素子 O L E D 1 - 1 ~ 1 - 1 6 と同様にして作製した有機 E L 素子においても上記と同様の効果が得られた。特に、耐久性については大幅な改善がみられた。尚、 I r - 1 を用いた素子 からは緑色の発光が、 I r - 9 を用いた素子 からは赤色の発光が得られた。

[0152]

40

実施例2

《有機EL素子OLED2-1~2-10の作製》

実施例1の有機EL素子OLED1-1の電子輸送層におけるBCPを表2に示す化合物に置き換えた以外は同様にして、有機EL素子OLED2-1~2-10を作製した。

[0153]

次いで、得られた有機EL素子OLED2-1~2-10について、実施例1と同様の方法を用いて発光輝度、発光効率及び半減寿命時間(耐久性)を測定した。得られた結果を表2に示す。

[0154]

【表 2 】

有機EL素子 No.	ホスト化合物	発光輝度	発光効率	耐久性	備考
0LED1 — 1	CBP	100	100	100	比較
0LED1 — 2	比較化合物 1	121	123	34	比較
0LED1 - 3	比較化合物 2	89	79	101	比較
0LED1 - 4	比較化合物 3	154	143	88	比較
0LED1 - 5	1	198	183	307	本発明
0LED1 — 6	4	218	204	324	本発明
0LED1 - 7	6	251	243	376	本発明
0LED1 - 8	10	229	234	386	本発明
0LED1 - 9	11	208	211	355	本発明
0LED1 - 10	12	174	186	297	本発明
0LED1 — 11	19	204	205	356	本発明
0LED1 12	20	206	212	344	本発明
0LED1 - 13	23	204	201	342	本発明
0LED1 14	25	203	211	341	本発明
0LED1 — 15	28	205	209	343	本発明
0LED1 — 16	30	206	208	346	本発明

20

30

#### [0155]

表2から、本発明の試料は、発行輝度、発行効率が共に高く、且つ、耐久性にも優れていることが明らかである。

#### [0156]

また、本発明に係る、前記一般式(1)で表されるカルパゲール誘導体化合物を電子輸送層に用いた有機EL素子は、発光輝度、発光効率が改善されているのが分かるが、特に耐久性の面で、半減寿命時間が顕著に改善されることが判る。

[0157]

#### 実施例3

実施例1で作製したそれぞれ赤色、緑色、青色発光有機EL素子を同一基板上に並置し、図1に示すアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。図1には作製プラスカスの模式図のみを示した。即ち同一基板上に、複数の画素3(発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素3(発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素3(発光の色が赤領域の画素、緑道の画素等)とを有し、配線部の走査線5及び複数のデータ線6は発で画素3に接続で、直交する位置で画素3に接続で、でいる(詳細は図示せず)。前記複数画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチンプトランジスタと駆動トランジスタぞれがひと、アクティブネマトリクス方式で駆動されており、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光するこの様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

#### [0158]

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度の高く耐久性の良好な、鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

[0159]

### 【発明の効果】

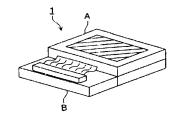
本発明により、発光輝度、発光効率が共に高く、且っ、耐久性に優れた有機エレクトロル

50

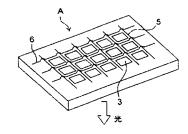
ミネッセンス素子、及び、前記素子を有する表示装置を提供することが出来た。

- 【図面の簡単な説明】
- 【図1】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。
- 【図2】表示部Aの模式図である。
- 【図3】画素の模式図である。
- 【図4】パッシプマトリクス方式表示装置の模式図である。
- 【図5】 有機EL素子OLED-1の概略模式図である。
- 【符号の説明】
- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走直線
- 6 テータ線
- 7 電源ライン
- 10 有機EL素子
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランプスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部

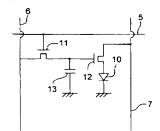
【図1】



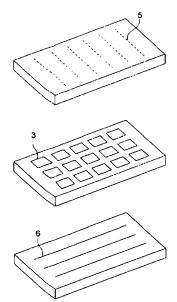
[22]



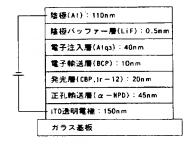
[ 🗵 3 ]



[ 🗵 4 ]



[ 🗵 5 ]



フロントページの続き

(51)Int.CI.7

FΙ

テーマコード(参考)

C09K 11/06 690

# 【要約の続き】

# 一般式(1)

$$R_{10}$$
 $R_{11}$ 
 $R_{11}$ 
 $R_{11}$ 
 $R_{12}$ 
 $R_{13}$ 
 $R_{14}$ 
 $R_{15}$ 

【選択図】

なし